

蛍光X線分析法およびICP発光分析法によるバストネ サイト中の希土類元素の定量

| | |
|-----|--|
| 著者 | 伊藤 勝雄, 松原 道夫, 江藤 徹, 天満 元昭, 秋葉 健一 |
| 雑誌名 | 東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University |
| 巻 | 42 |
| 号 | 1 |
| ページ | 120-126 |
| 発行年 | 1986-09-30 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/32902 |

蛍光X線分析法およびICP発光分析法による バストネサイト中の希土類元素の定量

伊藤 勝雄* 松原 道夫** 江藤 徹**
天満 元昭* 秋葉 健一*

Determination of Rare-Earth Elements in Bastnasite by X-Ray Fluorescence and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. By Katsuo ITO, Michio MATSUBARA, Tōru ETO, Motoaki TENMAN and Kenichi AKIBA.

An X-ray fluorescence (XRFS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICPAES) were applied to the determination of rare-earth elements in Bastnasite. Sample solutions were obtained by acid decomposition and sodium peroxide fusion. The XRFS of the glass bead sample was measured by selecting lines $\text{LaL}_{\alpha 1}$, $\text{CeL}_{\alpha 1}$, $\text{PrL}_{\beta 1}$, $\text{NdL}_{\beta 1}$ and $\text{SmL}_{\beta 1}$. The analytical lines of minimum interference for ICPAES were selected as, La: 379.478nm, Ce: 413.765nm, Pr: 422.293nm, Nd: 406.109, Sm: 446.734 and 443.432nm. Samarium was determined after the correction of spectral interferences from coexisting cerium by matching the contents of cerium of the standard and the sample. The emission intensities were corrected by matching the acid concentrations of the standard and the sample. The analytical results of La, Ce, Pr, Nd and Sm obtained by XRFS agreed well with those obtained by ICPAES. The measured value of cerium with sodium peroxide fusion was slightly larger than that with hydrochloric acid - hydrogen peroxide decomposition. (Received June 9, 1986)

Keywords: bastnasite, dissolution methods, rare-earth elements, determination, X-ray fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma, atomic emission spectrometry.

1. 緒 言

希土類元素の主な鉱物資源として、バストネサイト (Bastnasite), モナザイト (Monazite) およびゼノタイム (Zenotime) などがある。バストネサイトは $(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$ の組成式で代表されるように、セリウム、ランタン、プラセオジウムおよびネオジウムを主成分とし、これら以外に微量のサマリウム、ガドリニウムおよびユウロピウムなどを含む軽希土のフッ化炭酸塩である。

混合希土類中の各希土を複雑な化学分離操作を行わずに分析定量する方法に、蛍光X線分析 (XRFS), 誘導結合プラズマ発光分析 (ICPAES) および原子吸光法などがある。しかし、原子吸光法では一般に希土類元素の分析感度が低いこと、さらにセリウムの分析が困難であるなどの問題がある。セリウムを大量に含むバストネサイトおよびモナザイト中の希土類の分析には、XRFS および ICPAES 法が有効である。XRFS 法では、粉体および液体試料の分析が可能であるが、試料の前処理あるいは調製法が分析結果に大きく影響するといわれている¹⁾。通常、感度の高いこと、繰返し測定できることなどの理由から粉体で測定することが多い。粉体試料は、ガラスビードやステアリン酸を用いた加圧成形体として測定され、マトリックス効果の影響が小さいこと

選鉱製錬研究所報告 第974号 日本化学会春季年会 (昭和61年4月) にて発表

*東北大学選鉱製錬研究所

**セイコー電子工業株式会社

1) 泉 美治, 小川雅彌, 加藤俊二, 塩川二郎, 芝 哲夫監修: 機器分析のてびき, (1985), 60, 化学同人。

および偏析の少ない測定試料を調製できるなどの理由から、ビードとして測定されることが多い。ICPAES法^{2)~3)}では、溶液中の元素の発光スペクトルをミニコンピュータで迅速に処理し、定性および定量分析することができる。その特長として、1) 原子吸光法で分析困難なセリウムも高感度で分析できる、2) 混合希土中の各希土類元素を同時に定量できる、3) 微量共存するエルビウムなども高感度、高精度で分析できる、4) 検量線の直線範囲が4~5桁と広いことなどが挙げられる。

著者らは、バストネサイトからセリウムおよびランタンを簡便な方法で粗分離するための基礎研究を行っており、それに必要とする分析定量法としてXRFSとICPAES法とを選び、全希土類元素を定量するための分析条件について検討した。

2. 実 験

2. 1 試料調製

2. 1. 1 塩酸溶解法

バストネサイト粉末(USA産)試料を800°Cで1時間強熱して炭酸イオンおよびフッ素イオンを除去した。これを煅焼試料と称す。煅焼試料(約1g)を精秤した後、濃塩酸20cm³を加え、静かに加熱しながらペリスタリックポンプを用いて30%過酸化水素水を滴下して溶解した。不溶解残渣を汙過した後、汙液を水で100cm³に希釈し塩酸溶解液とした。

2. 1. 2 過酸化ナトリウム融解法

煅焼試料(約0.5g)をアルミナるつぼ(SSA-S)に秤り取り、6gの過酸化ナトリウムを加えた後、バーナー上で静かに1時間程融解した。融解生成物を200cm³の水に溶解した後、沈殿物を汉過し、1%炭酸ナトリウム溶液で9回以上洗浄した。この沈殿物を少量の過酸化水素水を加えた2M硝酸に溶解した際、少量の不溶解残渣が認められたので、その残渣を6M塩酸で処理し、その処理液は先の硝酸溶解液と合わせた。この混合溶液を蒸発乾固した後、200cm³の2M塩酸に溶解して過酸化ナトリウム融解液とした。

2. 2 XRFS法

2. 2. 1 装置

XRFS法には理学電機製蛍光X線分析装置3064Pを用いた。タングステンおよびクロム管球を用いて、それらの印加電圧は50kV、40mAとし、分光結晶にはフッ化リチウムを用い、強度(X線光子の数)の測定にはシンチレーション型計数器を用いて20秒間計測した。

2. 2. 2 検量線用ガラスビード^{4)~5)}

組成混合比を変えて各希土類酸化物を精秤し、メノウ乳鉢に移した。これに、XRFS用四硼酸リチウム(Li₂B₄O₇, 7g)、硝酸カリウム(1g)、および内標準としてメタバナジン酸アンモニウム(NH₄VO₃, 0.046g)を加えた後、充分混合した。この混合物を白金るつぼに入れ、るつぼ用マッフル内で融解した。融解しているガラスを白金るつぼからビード用るつぼ(Pt-Au5%)に移し換え、10mgの臭化カリウムを添加した後、ビード用るつぼをガラスセラミック板上で放冷してビードを作製した。

2. 2. 3 ガラスビード試料

塩酸溶解液から25cm³を採取し、水を加えて約200cm³とした後、1:1アンモニア水を用い

2) 不破敬一郎, 原口紘彦編: ICP発光分析, (1980), 南江堂。

3) 高橋 務, 村山精一編: 液体試料の発光分析—ICPを中心として, (1983), 学会出版センター。

4) Lytle, F. W.; Botsford, J. I.; Heller, H. A.: U. S. Bur. Mines Rept. Invest. No. 5378.

5) 見持洋司, 松浦 清: フェロアロイ, 28 (1984), 114.

て pH を10以上に調節して沈殿を生成させた。この沈殿を濾取し、強熱して恒量とした。得られた酸化物を上記方法に従ってガラスビードにした。

なお、溶解処理を行わない場合は、バストネサイトの煅焼試料を重量減少がなくなるまで強熱して恒量とした後上記の方法に従ってガラスビードを作製した。

Table 1 Instrument and operating conditions for ICPAES.

| | |
|------------------|---|
| Instrument | SEIKO SPS 1200 |
| RF generator | 27.17MHz, 1.3kW |
| Torch | Fassel type |
| Coolant (Ar) | $16.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{min}$ |
| Plasma (Ar) | $1.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{min}$ |
| Carrier (Ar) | $1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/\text{min}$ |
| Grating | 3,600 rulings/mm |
| Slit widths | Ent-Ext: 20-20nm |
| Integration time | 3s, 3times |

2. 3 ICPAES 法

2. 3. 1 装置

測定に使用した機器および測定条件を Table 1 に示す。

測定された発光強度は、それに比例した電流信号としてコンピューターで処理される。

2. 3. 2 標準溶液

セリウムの標準溶液：800°C で1時間強熱して乾燥した酸化セリウム* (1.2284g) を秤取し、これに 50cm³ の 8M 硝酸を加えて静かに加熱しながら、30%過酸化水素水を滴加して溶解した。溶液を蒸発乾固してから 2M

塩酸に溶解し、セリウムの標準溶液 (1gCe/100cm³) とした。

ランタン、プラセオジム、ネオジムおよびサマリウムの標準溶液は、それぞれ酸化ランタン*、酸化プラセオジム、酸化ネオジムおよび酸化サマリウムを強熱乾燥した後、所定量を精秤し、2M 塩酸に溶解して 1g 希土類元素/100cm³ とした。

3. 結果と考察

3. 1 XRFS 法による検量線

ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジムおよびサマリウムの単独氧化物から作製したビードを用いて、各希土類の XRFS を測定し、それらを重ね書きしたスペクトルを Fig.1 に示す。

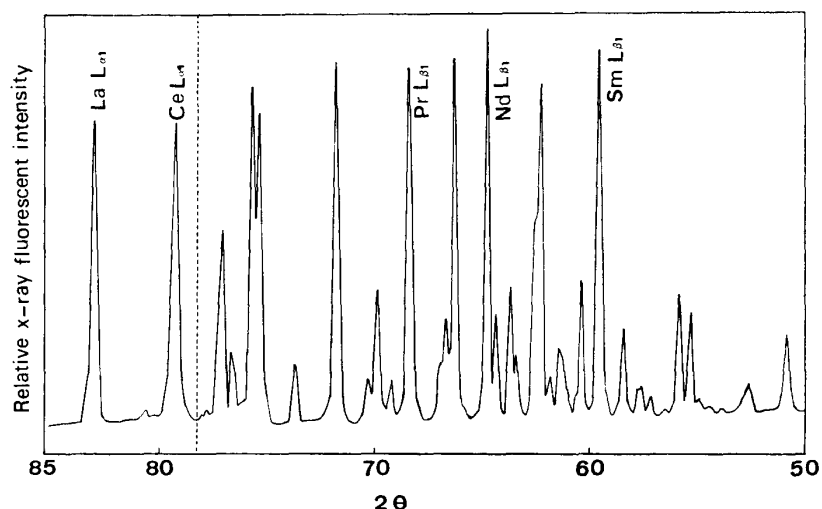


Fig.1 X-ray fluorescence spectra of La, Ce, Pr, Nd and Sm. La, Ce: X-ray tube with a chromium target; Pr, Nd, Sm: X-ray tube with a tungsten target.

*信越化学工業株製、純度99.99%.

それによると, $\text{LaL}_{\alpha 1}$, $\text{CeL}_{\alpha 1}$, $\text{PrL}_{\beta 1}$, $\text{NdL}_{\beta 1}$ および $\text{SmL}_{\beta 1}$ の各スペクトル線が他元素の干渉を受けず分析線として適当であることが分る. これは Lytleら⁴⁾および見持ら⁵⁾の結果と一致している.

セリウムの分析では, $\text{CeL}_{\alpha 1}$ がタングステン管球の $\text{L}_{\beta 1}$ の干渉を受けるためクロム管球を使用した.

XRFS 法では⁶⁾, 共存元素によるX線の吸収および励起などによるマトリックス効果がある. マトリックス効果を減少させるためには, 共存する元素のX線強度を計算により差引く方法, 内標準法および未知試料と標準試料の組成を近似させる方法などの補正法がある. 本研究では, 未知試料と標準試料の組成を近似させる補正法を用いた. またビード表面が平滑でない場合に起る散乱などの影響を除くためにバナジウムを内標準物質として加えた.

検量線の作成は, Lytleら⁴⁾や見持ら⁵⁾が示している希土類酸化物の組成比に従った. それらの組成重量を Table 2 に示す. これらの組成比

は, バストネサイト溶解液中の各希土類の分析に有効であった. Lytle ら⁴⁾ は, バストネサイト溶液を, 化学分離法, 溶媒抽出法およびイオン交換法で処理し, それによって得られた組成が連続的に変化する試料中の各希土類を, XRFS 法で分析する場合にこれらの組成比を用いた.

各希土類の検量線を最小二乗法で処理して得た回帰直線の係数, 相関係数および定量範囲などを Table 3 に示す. 回帰直線を次式に示す:

$$Y=a+bW$$

Y: 希土類のX線強度/バナジウムのX線強度

W: 酸化希土の重量, mg

a, b: 最小二乗法によって求めた係数

Table 3 によると, 検討した重量範囲内での直線性は良好であるのでマトリックス効果を無視できる. また, a の値は非常に小さいので, 一定の誤差 ($a>0$) あるいはブランク ($a<0$) などによる影響は無視できる.

これらの結果から, XRFS 法でバストネサイト中の各希土類を精度よく分析できることが明らかとなった.

3. 2 ICPAES 法による希土類の分析条件

ICPAES 法で使用するスペクトル線は Winge ら⁷⁾および Boumans⁸⁾によって示されている.

Table 2 Components of mixed rare-earth oxides for XRFS calibration curves.

| Sample | La_2O_3 (mg) | CeO_2 (mg) | Pr_6O_{11} (mg) | Nd_2O_3 (mg) | Sm_2O_3 (mg) |
|--------|---------------------------------|------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 110 | 2 | 50 | 34 | 0 |
| 2 | 96 | 10 | 60 | 14 | 2 |
| 3 | 80 | 20 | 70 | 22 | 4 |
| 4 | 68 | 80 | 20 | 16 | 10 |
| 5 | 50 | 96 | 30 | 10 | 8 |
| 6 | 34 | 110 | 40 | 4 | 6 |

Table 3 Regression coefficient and coefficient of correlation of X-ray fluorescence spectrometrical analysis of rare-earth oxides in bastnasite from USA.

| Oxides | Regression coefficient ($Y=a+bW$) a b | | Coefficient of correlation | Concentration range (mg) |
|----------------------------|--|--------|----------------------------|-----------------------------|
| La_2O_3 | -0.0311 | 0.0086 | 0.9999 | 34-110 |
| CeO_2 | 0.0037 | 0.0106 | 1.0000 | 2-110 |
| Pr_6O_{11} | 0.0500 | 0.0159 | 0.9952 | 20- 70 |
| Nd_2O_3 | -0.0315 | 0.0267 | 0.9996 | 4- 34 |
| Sm_2O_3 | 0.0082 | 0.0388 | 0.9971 | 2- 10 |

Y: X-ray fluorescence intensity ratio of rare-earth oxide/vanadium.

W: Amount of rare-earth oxide, mg.

6) 広川吉之助, 高田九二雄, 檀崎祐悦: X線分析の進歩Ⅶ, (1975), 83, 科学技術社.

7) Winge, R. K.; Fassel, V. A.; Peterson, V. J.; Floyd, M. A.: *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, An Atlas of Spectral Information*, (1985), Elsevier, Amsterdam.

8) Boumans, P. W. J. M.: *Line Coincidence Tables for Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*, (1984), Pergamon, Oxford.

ランタン, セリウム, プラセオジムおよびネオジムの分析では, Boumans が示しているスペクトル線を検討した後, 発光強度が強く, 他元素からの分光干渉を受けないスペクトル線を選択した。しかし, 微量成分のサマリウムには, セリウムおよびネオジムなどの分光干渉が認められた。これらのうちで比較的干渉の少ない 446.734nm と 443.432nm のサマリウムのスペクトルに及ぼすセリウムの重なり度合を Fig. 2 に示す。サマリウムの $3\mu\text{g}/\text{cm}^3$ の強度に及ぼすセリウム

濃度の影響を Table 4 に示す。それによると, セリウム濃度が $60\mu\text{g}/\text{cm}^3$ までの範囲ではサマリウムの強度に影響は認められなかったが, セリウムが $300\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以上共存する範囲ではサマリウムの強度は増加した。次節 (3.3 節) で示すように,

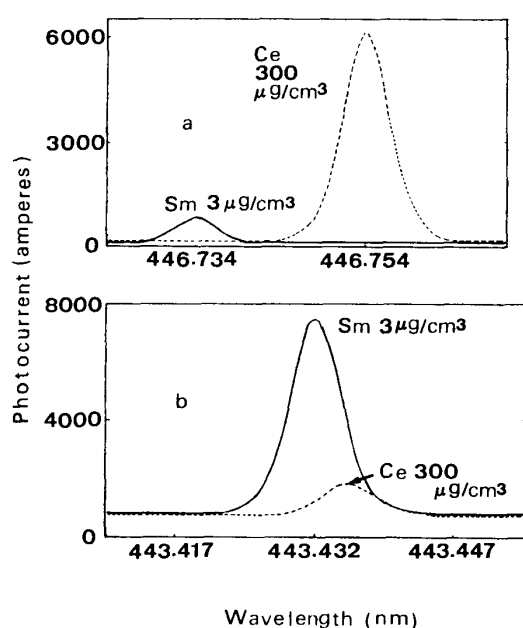


Fig. 2 Inductively coupled plasma atomic emission spectra of Sm at (a) 446.734 and (b) 443.432 nm.

Table 4 Effect of Ce concentration on Sm emission intensity at 443.432 and 446.734nm; Sm: $3\mu\text{g}/\text{cm}^3$.

| Concentration of Ce ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) | Relative intensity* | |
|---|---------------------|---------------|
| | 443.432nm (%) | 446.734nm (%) |
| 0 | 100 | 100 |
| 60 | 100.4 | 100.5 |
| 300 | 105.4 | 105.3 |
| 600 | 108.4 | 106.3 |
| 1,200 | 119.8 | — |

*Relative intensity to 100 for the emission intensity in the absence of Ce.

XRFS 法によると塩酸溶解液中にはセリウムが $300\mu\text{g}/\text{cm}^3$ およびサマリウムが $3.8\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 含まれている。それゆえ塩酸溶解液中のサマリウムを ICPAES 法で定量する場合には, 試料と標準溶液の液組成を近似させる方法, 標準添加法, 内標準法およびサマリウムの強度から干渉しているセリウムの強度を差引く方法などで補正する必要がある。本研究では, 試料と標準溶液との液組成を近似させる方法を採用した。

Table 5 Effect of acid concentration on Sm and Ce emission intensities.

| Concentration of acids (M) | Relative intensity* | | | |
|----------------------------|--------------------------------|---------|----------------------------------|---------|
| | Sm: $3\mu\text{g}/\text{cm}^3$ | | Ce: $300\mu\text{g}/\text{cm}^3$ | |
| | HNO ₃ (%) | HCl (%) | HNO ₃ (%) | HCl (%) |
| 0.01 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 0.1 | 92.2 | 96.6 | 92.5 | 95.9 |
| 1 | 80.2 | 84.6 | 82.6 | 83.2 |
| 5 | 74.5 | 71.7 | 71.3 | 67.2 |

*Relative intensity to 100 for the emission intensity of 0.01M acid concentration.

試料溶液の酸性度および酸の種類が, $300\mu\text{g}/\text{cm}^3$ のセリウムと $3\mu\text{g}/\text{cm}^3$ のサマリウムの発光強度に及ぼす効果を Table 5 に示す。それによると, 酸濃度が増加するのに伴い強度は減少し, また酸の種類の違いによっても強度は変化した。これは, 酸濃度が高くなると液の粘性が増加し, ネブライザーによる供給量が減少することによる⁹⁾。これらの結果から, 定量分析においては試料と標準溶液との酸濃度および酸の種類を合わせる必要がある。

9) 藤野 浩, 荒木克則, 米谷欣宣, 杉山雅人, 松井正和: 分析化学, 34 (1985), 386.

3. 3 バストネサイトの分析結果

3. 3. 1 溶液試料の分析

バストネサイトの塩酸溶解液中の希土類をXRFSおよびICPAES法によって分析した結果をTable 6に示す。XRFS法によって得た分析結果はICPAES法で用いた濃度に換算して示した。それによると、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムおよびサマリウムのXRFSおよびICPAES法による分析結果はほぼ一致した。ICPAES法で測定した溶液濃度は、XRFS法の試料作製に用いた溶液濃度を250分の1に希釈したものである。希土類の濃厚溶液の分析結果と希薄溶液の結果とがほぼ一致したことから考えると、ICPAES法は、混合希土の希薄溶液中の各希土を分析する方法として有効である。

Table 6 Analysis of rare-earth elements in acid decomposition sample by XRFS and ICPAES.

| Elements | XRFS | | ICPAES | |
|----------|------------|---|-----------------|---|
| | 2 θ | Concentration ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) | Wavelength (nm) | Concentration ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) |
| La | 82.86 | 218 | 333.749 | 210 |
| | | | 379.478 | 208 |
| Ce | 78.97 | 300 | 413.380 | 317 |
| | | | 413.765 | 320 |
| Pr | 68.23 | 21 | 417.942 | 25 |
| | | | 422.293 | 21 |
| Nd | 65.07 | 77 | 415.608 | 72 |
| Sm | 59.48 | 3.8 | 446.734 | 3.6 |

3. 3. 2 固体試料との比較

溶解処理を行わない粉末試料の

XRFS法による分析結果と、二通りの溶解法によって得た試料溶液のICPAES法による分析結果とを比較した。すなわち、煅焼試料をさらに強熱して恒量としてからビードを作製しXRFS法で分析した結果、および新たに調製した塩酸溶解液と過酸化ナトリウム融解液とをICPAES法で分析した結果等をTable 7に示す。それによると、溶液をICPAES法で分析した値は、粉末をXRFS

Table 7 Analysis of Bastnasite from USA by XRFS and ICPAES.

| Rare-earth oxides | XRFA (%) | ICPAES | | | J. C. I. A. * (%) |
|---------------------------------|----------|-----------------|--|---|-------------------|
| | | Wavelength (nm) | HCl-H ₂ O decomposition (%) | Na ₂ O ₂ fusion (%) | |
| La ₂ O ₃ | 30.7 | 379.478 | 28.6 | 30.5 | 30.6 |
| CeO ₂ | 46.3 | 413.765 | 45.4 | 45.2 | 46.8 |
| Pr ₆ O ₁₁ | 4.0 | 422.293 | 3.9 | 4.1 | 4.2 |
| Nd ₂ O ₃ | 10.2 | 406.109 | 9.7 | 10.5 | 12.9 |
| Sm ₂ O ₃ | 0.5 | 446.734 | 0.7 | 0.7 | 0.5 |
| Eu ₂ O ₃ | | 412.970 | 0.09 | 0.09 | 0.09 |
| Gd ₂ O ₃ | | 336.223 | 0.2 | 0.2 | 0.3 |
| Tb ₄ O ₇ | | 350.917 | 0.009 | 0.03 | |
| Dy ₂ O ₃ | | 353.170 | 0.03 | 0.03 | |
| Ho ₂ O ₃ | | 345.910 | 0.003 | — | |
| Er ₂ O ₃ | | 349.910 | 0.004 | 0.001 | 0.2 |
| Tm ₂ O ₃ | | 313.126 | — | — | |
| Yb ₂ O ₃ | | 369.419 | 0.0006 | — | |
| Lu ₂ O ₃ | | 291.139 | — | — | |
| Y ₂ O ₃ | | 371.030 | 0.05 | 0.06 | |

*Japan Chemical Industry Association (1970), (monthly) No. 9.

It was postulated that F and CO₂ were flushed from bastnasite by ignition.

法で分析した値よりもいくらか小さかった。また、ICPAES 法によるランタンの分析値は、塩酸溶解法による方が過酸化ナトリウム融解法によるよりも約2%小さかった。一方、塩酸溶解法で生じた不溶解残渣をXRFS法で分析した結果によると、酸化ランタンおよび酸化セリウムの値は採取量に対してそれぞれ1%および2%であった。また、過酸化ナトリウム融解法で生じた不溶解残渣中には、酸化セリウムが0.8%程検出されたが、酸化ランタンは検出されなかった。これらの結果をまとめると、バストネサイトの溶解法として塩酸溶解法は不十分であり、全希土類酸化物の溶解法としては、塩酸溶解法よりも過酸化ナトリウム融解法の方が優れているといえる。

試料溶液に含まれる微量の希土類をICPAES法で分析した結果では、テルビウムとエルビウム以外の希土類については試料調製法によらずほぼ一致した値が得られた。テルビウムとエルビウムの分析値が試料調製法によって大きく異なる原因については現在検討中である。

なお、参考までに日化協¹⁰⁾に示されているバストネサイト(USA産)の分析結果を炭酸イオンとフッ素イオンとが強熱処理によって揮散したものとして換算した値をもTable 7に示す。それによると、XRFS法で得た値は日化協に示された値と近似した。本研究で用いた試料と日化協で用いた試料とは同一物ではないが、分析結果が非常に良く近似していることから考えると、USA産のバストネサイト中の希土類の組成比は均一であるといえる。

4. 結 論

1. バストネサイト中のランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムおよびサマリウムをXRFS法で定量するスペクトル線は、それぞれ $\text{LaL}_{\alpha 1}$, $\text{CeL}_{\alpha 1}$, $\text{PrL}_{\beta 1}$, $\text{NdL}_{\beta 1}$ および $\text{SmL}_{\beta 1}$ が適当である。また、ICPAES法に用いるスペクトル線は、ランタン: 379.478nm, セリウム: 413.765nm, プラセオジウム: 422.293nm, ネオジウム: 406.109nm およびサマリウム: 446.734nm と 443.432nm が適当である。
2. 酸の種類および酸濃度は発光強度に影響するので、ICPAES法の定量分析では試料溶液と標準溶液との酸の種類および濃度を合わせる必要がある。
3. バストネサイトの溶解法には、塩酸溶解法よりも過酸化ナトリウム融解法の方が優れている。
4. ICPAES法によって、バストネサイト溶解液中の微量な希土類を定量することができた。

本研究を行うに当たり、バストネサイトおよび高純度酸化希土の入手について御配慮を賜った新日本製鉄㈱および信越化学工業㈱に厚く御礼申し上げる。また本研究は新日本製鉄㈱より研究費の援助を受けて行った。記して謝意を表す。

10) 日本化学工業協会月報, No. 9 (1970).